

PCT/EP200 4 / 504078

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04/7254

REC'D 02 AUG 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen:

103 33 258.8

Anmeldetag:

21. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Extraktion von Verunreinigungen mit ionischen Flüssigkeiten

IPC:

B 01 D 11/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wenner

Patentansprüche

1. Verfahren zur extraktiven Entfernung von organischen Verbindungen, die protische Gruppen enthalten, aus Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten der Formel $[K]_n^+[A]^{n-}$,

wobei

n 1, 2 oder 3 ist;

$[K]^+$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- quartären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel $[NR^1, R^2, R^3, R^4]^+$ (Ia),
- quartären Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel $[PR^1, R^2, R^3, R^4]^+$ (Ib),

in denen

R^1, R^2, R^3, R^4

C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan, C_1 - C_4 -Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvor genannten Substituenten und zusätzlich C_1 - C_6 -alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppierungen tragen kann;

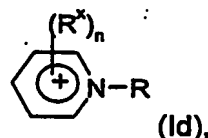
R^1 und R^2

zusammen für einen C_4 - C_8 -Alkenylenrest, der durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Cyan oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, stehen können;

- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



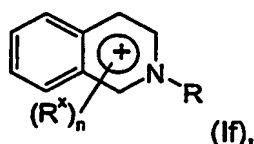
- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel,

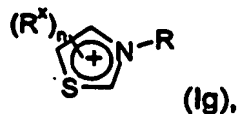


- Chinolinium-Kationen der allgemeinen Formel,

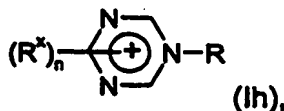


2

- Thiazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel,



5 in denen der Index n und die Substituenten R und R^x die folgende Bedeutung haben:

n 0, 1, 2, 3 oder 4;

10 R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl,
wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt
aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy tragen
können und der Phenylring die zuvor genannten Substituenten
15 und zusätzlich C₁-C₆-alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppie-
rungen tragen kann;

R^x C₁-C₈-Alkyl, Halogen, Amino, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxylat
oder Sulfonat;

20 [A]ⁿ⁻ für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organi-
schen Protonensäure H_nA (III) steht, wobei n eine ganze, positive Zahl ist
und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zu extrahierende organische Verbindung
ein Phenol, ein Alkohol, ein Amin, ein Phosphin, ein Hydroxylamin, ein Hydrazin,
ein Oxim, ein Imin, Wasser, eine Carbonsäure, eine Aminosäure, Hydroxamsäu-
re, eine Sulfinsäure, eine Sulfonsäure, eine Peroxycarbonsäure, Phosphonige
30 Säure, Phosphinige Säure, eine Phosphonsäure, eine Phosphinsäure oder eine
Phosphorsäure ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die zu extrahierende organische Verbindung
ein Phenol oder Alkohol ist.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei der Kohlenwasserstoff ein Alkan oder
halogeniertes Alkan ist.

3

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei der Kohlenwasserstoff ein Aren ist, das gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Methoxycarbonyl substituiert ist.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, wobei die ionische Flüssigkeit ein Ammonium- oder Imidazoliumsalz oder ein Gemisch aus diesen Salzen ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, wobei die ionische Flüssigkeit ein Sulfat oder Hydrogensulfat ist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, 6 oder 7, wobei ein Phenol aus Chlorbenzol entfernt wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Abtrennung der extrahierten Verunreinigung aus der ionischen Flüssigkeit auf destillativem Weg erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, wobei die Abtrennung der extrahierten Verunreinigung aus der ionischen Flüssigkeit durch Re-extraktion erfolgt.

Verfahren zur Extraktion von Verunreinigungen mit ionischen Flüssigkeiten

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Entfernung von organischen Verbindungen, die protische Gruppen enthalten, aus Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten der Formel $[K]_n^+[A]^{n-}$,

wobei

n 1, 2 oder 3 ist;

- 10 $[K]^+$ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- quartären Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel $[NR^1, R^2, R^3, R^4]^+$ (Ia),
- quartären Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel $[PR^1, R^2, R^3, R^4]^+$ (Ib),

In denen

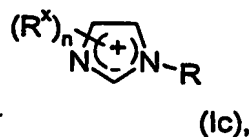
R^1, R^2, R^3, R^4

C_1 - C_{12} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan, C_1 - C_4 -Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvorgenannten Substituenten und zusätzlich C_1 - C_6 -alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppierungen tragen kann;

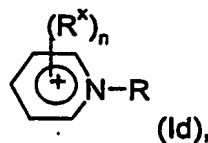
R^1 und R^2

zusammen für einen C_4 - C_6 -Alkenylenrest, der durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Cyan oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, stehen können;

- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel,

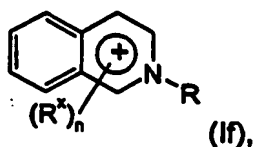


- Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel,

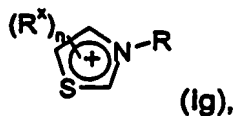


2

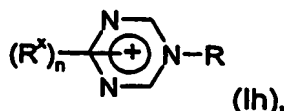
- Chinolinium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Thiazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



- Triazinium-Kationen der allgemeinen Formel,



in denen der Index n und die Substituenten R und R^{*} die folgende Bedeutung haben:

n 0, 1, 2, 3 oder 4;

R Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, wobei die aliphatischen Reste 1 bis 4 Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, Amino, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy tragen können und der Phenylring die zuvor genannten Substituenten und zusätzlich C₁-C₆-alkyl, Carboxylat- und Sulfonatgruppen tragen kann;

R^{*} C₁-C₆-Alkyl, Halogen, Amino, Cyan, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxylat oder Sulfonat;

[A]ⁿ⁻ für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorganischen oder organischen Protonensäure H_nA (III) steht, wobei n eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt,

Ionische Flüssigkeiten sind ein recht junges Forschungsgebiet. Im allgemeinen versteht man unter ionischen Flüssigkeiten Salze, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C haben. Ein derart weitgefasster Begriff umfasst auch ionische Flüssigkeiten auf Basis von Metallhalogeniden wie Aluminium-, Zink- oder Kupferchlorid.

Für das vorliegende Extraktionsverfahren sind ionische Flüssigkeiten auf Basis von Metallhalogeniden, wie sie beispielsweise in der WO 01/40150 beschrieben werden,

nicht geeignet, da sie mit der protischen, funktionellen Gruppierung des zu extrahierenden Moleküls reagieren würden.

5 Für die vorliegende Erfindung wurden deshalb die ionischen Flüssigkeiten wie eingangs erwähnt enger definiert.

10 Extraktionen von Schwefelverunreinigungen aus Kraftstoffen sind in der Literatur (WO 01/40150, DE 101 55 281) mit den eingangs erwähnten ionischen Flüssigkeiten bereits beschrieben. Die zitierten Arbeiten gingen davon aus, dass es sich bei Schwefelverunreinigungen um leicht polarisierbare Verbindungen handelt, während Alkane (Kraftstoffe) schwer polarisierbare Verbindungen sind.

15 Völlig überraschend wurde nun gefunden, dass auch Verbindungen mit protischen Gruppen sich aus Kohlenwasserstoffen extrahieren lassen. Das Verfahren liefert nicht nur bei Extraktionen aus Alkanen gute Ergebnisse, sondern lässt sich erstaunlicherweise auf Extraktionen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen ausdehnen. Die Beispiele zeigen eindrucksvoll, dass Kresol, das eine (protische) OH- Gruppe aufweist, aus dem aromatischen Kohlenwasserstoff Chlorbenzol effizient extrahiert werden kann.

20 Ionische Flüssigkeiten lassen sich beispielsweise wie in der Monographie P. Wasserscheid und T. Welton „Ionic Liquids in synthesis“, Wiley-VCH 2003 dargelegt durch Alkylierung und/oder Anionenaustausch herstellen.

25 Unter ionischen Flüssigkeiten sind die eingangs definierten Salze zu verstehen. Im folgenden werden die ionischen Flüssigkeiten insbesondere auf die Ausgestaltung des Anions näher beschrieben.

30 Bevorzugt werden als Kation Ammoniumsalze (1a) oder 1,3-substituierte Imidazoliumsalze (1c) eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Imidazoliumsalze (1c), welche als 1,3-substituiertes Imidazoliumkation 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-propylimidazolium, 1-Isopropyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-pentylimidazolium, 1-Hexyl-3-methylimidazolium, 1-Heptyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium, 1-Decyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-benzylimidazolium, 1-Methyl-3-(3-phenylpropyl)imidazolium, 1-(2-Ethyl)hexyl-3-methylimidazolium, 1-Methyl-3-nonylimidazolium, 1-Methyl-3-decylimidazolium, 1,2,3 Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium oder 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium enthalten.

40 Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten ionischen Flüssigkeiten enthalten ein Anion A^{n-} , wobei dieses für das teil- oder volldeprotonierte Anion einer anorgani-

schen oder organischen Protonensäure H_nA (III) steht, wobei n eine ganze, positive Zahl ist und den Ladungszustand des Anions wiedergibt.

- 5 Als teldeprotoniertes Anion ist ein Anion aus einer mehrwertigen Säure zu verstehen, welches noch ein oder mehrere deprotonierbare Wasserstoffatome enthält. Entsprechend ist als volldeprotoniertes Anion ein Anion zu verstehen, welches keine weiteren deprotonierbaren Wasserstoffatome enthält.

Bevorzugte Anionen A^n sind:

10

Fluorid; Hexafluorophosphat; Hexafluoroarsenat; Hexafluoroantimonat; Trifluoroarsenat; Nitrit; Nitrat; Sulfat; Hydrogensulfat; Carbonat; Hydrogencarbonat; Phosphat; Hydrogenphosphat; Dihydrogenphosphat, Vinylphosphonat, Dicyanamid, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[salicylato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Tetracyanoborat;

15

- 20 tetrasubstituiertes Borat der allgemeinen Formel (IIa) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$, wobei R^a bis R^d unabhängig voneinander für Fluor oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

- 25 organisches Sulfonat der allgemeinen Formel (IIb) $[R^e-SO_3]^-$, wobei R^e für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

30

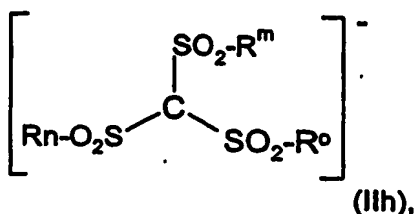
- Carboxylat der allgemeinen Formel (IIc) $[R^f-COO]^-$, wobei R^f für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht;

35

(Fluoralkyl)fluorophosphat der allgemeinen Formel (IId) $[PF_x(C_yF_{2y+1-z}H_z)_{8-x}]^-$, wobei $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ und $0 \leq z \leq 2y+1$;

- Imid der allgemeinen Formeln (Ile) $[R^q-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (Ilf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ oder (Ilg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, wobei R^q bis R^l unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

Methid der allgemeinen Formel (Iih)



- wobei R^m bis R^o unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, stehen;

- organisches Sulfat der allgemeinen Formel (Ili) $[R^pO-SO_3]^-$, wobei R^p für einen Kohlenstoff enthaltenden organischen, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, welcher ein oder mehrere Heteroatome enthalten und/oder durch eine oder mehrere funktionelle Gruppen oder Halogen substituiert sein kann, steht; oder

Die Ladung "n-" des Anions A^- beträgt "1-", "2-" oder "3-". Als Beispiele zweifach negativ geladener Anionen seien Sulfat, Hydrogenphosphat und Carbonat genannt. Als Beispiel eines dreifach negativ geladenen Anions sei Phosphat genannt.

Als Heteroatome kommen prinzipiell alle Heteroatome in Frage, welche in der Lage sind, formell eine $-CH_2-$, eine $-CH=$, eine $C\equiv$ oder eine $=C=$ -Gruppe zu ersetzen.

Enthält der Kohlenstoff enthaltende Rest Heteroatome, so sind Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Silizium bevorzugt. Als bevorzugte Gruppen seien insbesondere $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR-$, $-N=$, $-PR-$, $-PR_2$ und $-SiR_2-$ genannt, wobei es sich bei den Resten R um den verbleibenden Teil des Kohlenstoff enthaltenden Rests handelt.

Als funktionelle Gruppen kommen prinzipiell alle funktionellen Gruppen in Frage, welche an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom gebunden sein können. Als geeignete Beispiele seien $-\text{OH}$ (Hydroxy), $=\text{O}$ (Insbesondere als Carbonylgruppe), $-\text{NH}_2$ (Amino), $=\text{NH}$ (Imino), $-\text{COOH}$ (Carboxy), $-\text{CONH}_2$ (Carboxamid) und $-\text{CN}$ (Cyano) genannt.

5 Funktionelle Gruppen und Heteroatome können auch direkt benachbart sein, so dass auch Kombinationen aus mehreren benachbarten Atomen, wie etwa $-\text{O}-$ (Ether), $-\text{S}-$ (Thioether), $-\text{COO}-$ (Ester), $-\text{CONH}-$ (sekundäres Amid) oder $-\text{CONR}-$ (tertiäres Amid), mit umfasst sind,

10 Als Kohlenstoff enthaltende organische, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, aliphatische, aromatische oder araliphatische Reste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen die Reste R^a bis R^d beim tetrasubstituiertes Borat (IIa), der Rest R^e beim organischen Sulfonat (IIb), der Rest R^f beim Carboxylat (IIc) und die Reste R^g bis R^i bei den Imiden (Ile), (IIf) und (IIg) unabhängig voneinander bevorzugt für

- 15 • C_1 - bis C_{30} -Alkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{CO}-\text{N}<$ substituierte Komponenten, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, 20 Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Icosyl, Henicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Triacetyl, Phenylmethyl (Benzyl), Diphenylmethyl, Triphenylmethyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, Cyclopentylmethyl, 2-Cyclopentylethyl, 3-Cyclopentylpropyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl, 3-Cyclohexylpropyl, Methoxy, Ethoxy, Formyl, Acetyl oder $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)+(1-b)}\text{H}_{2a+b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1 (beispielsweise CF_3 , C_2F_5 , $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_{(n-2)}\text{F}_{2(n-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$);
- 25 • C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$ substituierte Komponenten, wie beispielsweise Cyclopentyl, 2-Methyl-1-cyclopentyl, 3-Methyl-1-cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methyl-1-cyclohexyl, 3-Methyl-1-cyclohexyl, 4-Methyl-1-cyclohexyl oder $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)+(1-b)}\text{H}_{2a+b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1;
- 30 • C_2 - bis C_{30} -Alkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$ substituierte Komponenten, wie beispielsweise 2-Propenyl, 3-Butenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl oder $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)+(1-b)}\text{H}_{2a+b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1;
- 40

- C_3 - bis C_{12} -Cycloalkenyl und deren aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise 3-Cyclopentenyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 2,5-Cyclohexadienyl oder $C_nF_{2(n-a)-3(1-b)}H_{2a-3b}$ mit $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ und $b = 0$ oder 1; und
- Aryl oder Heteroaryl mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren alkyl-, aryl-, heteroaryl-, cycloalkyl-, halogen-, hydroxy-, amino-, carboxy-, formyl-, -O-, -CO- oder -CO-O-substituierte Komponenten, wie beispielsweise Phenyl, 2-Methylphenyl (2-Tolyl), 3-Methylphenyl (3-Tolyl), 4-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 4-Phenylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl oder $C_6F_{(5-a)}H_a$ mit $0 \leq a \leq 5$.

Handelt es sich bei dem Anion A^{n-} um ein tetrasubstituiertes Borat (IIa) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$, so sind bei diesem bevorzugt alle vier Reste R^a bis R^d identisch, wobei diese bevorzugt für Fluor, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl stehen. Besonders bevorzugte tetrasubstituierte Borate (IIa) sind Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat und Tetra[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat.

Handelt es sich bei dem Anion A^{n-} um ein organisches Sulfonat (IIb) $[R^e-SO_3]^-$, so steht der Rest R^e bevorzugt für Methyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, p-Tolyl oder C_8F_{19} . Besonders bevorzugte organische Sulfonate (IIb) sind Trifluormethansulfonat (Triflat), Methansulfonat, p-Tolylsulfonat, Nonadecafluorononansulfonat (Nonafat), Dimethylenglykolmonomethyl-ethersulfat und Octylsulfat.

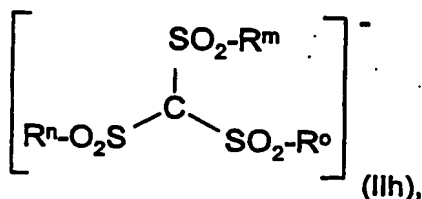
Handelt es sich bei dem Anion A^{n-} um ein Carboxylat (IIc) $[R^f-COO]^-$, so steht der Rest R^f bevorzugt für Wasserstoff, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Hydroxy-phenylmethyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Ethenyl (Vinyl), 2-Propenyl, $-CH=CH-COO^-$, cis-8-Heptadecenyl, $-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COO^-$ oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - bis C_{18} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Heptadecyl. Besonders bevorzugte Carboxylate (Vc) sind Formiat, Acetat, Propionat,

Butyrat, Valeriat, Benzoat, Mandelat, Trichloracetat, Dichloracetat, Chloracetat, Trifluoracetat, Difluoracetat, Fluoracetat.

Handelt es sich bei dem Anion A^n um ein (Fluoralkyl)fluorophosphat (IId) $[PF_x(C_yF_{2y+1}zH_z)_{6-x}]^-$, so ist z bevorzugt 0. Besonders bevorzugt sind (Fluoralkyl)fluorophosphate (IId), bei denen $z = 0$, $x = 3$ und $1 \leq y \leq 4$, konkret $[PF_3(CF_3)_3]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[PF_3(C_3F_7)_3]^-$ und $[PF_3(C_4F_7)_3]^-$.

Handelt es sich bei dem Anion A^n um ein Imid (IIe) $[R^9-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (IIf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ oder (IIg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, so stehen die Reste R^9 bis R^l unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Imide (IIe), (IIf) und (IIg) sind $[F_3C-SO_2-N-SO_2-CF_3]^-$ (Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid), $[F_5C_2-SO_2-N-SO_2-C_2F_5]^-$ (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid), $[F_3C-SO_2-N-CO-CF_3]^-$, $[F_3C-CO-N-CO-CF_3]^-$ und jene, in denen die Reste R^9 bis R^l unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

Handelt es sich bei dem Anion A^n um ein Methid (IIh)



so stehen die Reste R^m bis R^o unabhängig voneinander bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl oder unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - bis C_{12} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 1-Butyl, 2-Butyl, 2-Methyl-1-propyl (Isobutyl), 2-Methyl-2-propyl (tert.-Butyl), 1-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methyl-1-butyl, 3-Methyl-1-butyl, 2-Methyl-2-butyl, 3-Methyl-2-butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, 1-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methyl-1-pentyl, 3-Methyl-1-pentyl, 4-Methyl-1-pentyl, 2-Methyl-2-pentyl, 3-Methyl-2-pentyl, 4-Methyl-2-pentyl, 2-Methyl-3-pentyl, 3-Methyl-3-pentyl, 2,2-

Dimethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-1-butyl, 3,3-Dimethyl-1-butyl, 2-Ethyl-1-butyl, 2,3-Dimethyl-2-butyl, 3,3-Dimethyl-2-butyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Besonders bevorzugte Methide (Ih) sind $[(F_3C-SO_2)_3C]^-$ (Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid), $[(F_5C_2-SO_2)_3C]^-$ (Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid) und jene, in denen die Reste R^m bis R^o unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Phenyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluormethyl oder Fluormethyl stehen.

Handelt es sich bei dem Anion A^r um ein organisches Sulfat (III) $[R^pO-SO_3]^-$, so steht der Rest R^p bevorzugt für einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - bis C_{30} -Alkylrest und besonders bevorzugt für Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat oder Octylsulfat.

Ganz besonders bevorzugte Anionen A^r sind: Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Trifluormethansulfonat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Mandelat, Nitrat, Nitrit, Trifluoracetat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Propylsulfat, Butylsulfat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Propionat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Triflimid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)imid, Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid (Methid), Bis(pentafluoroethylsulfonyl)methid, p-Tolylsulfonat (Tosylat), Bis[salicylato(2-)]borat, Dimethylenglykolmonomethylethersulfat, Oleat, Stearat, Acrylat, Methacrylat, Maleinat, Hydrogencitrat, Vinylphosphonat, Bis(pentafluoroethyl)phosphinat, Bis[oxalato(2-)]borat, Bis[1,2-benzoldiolato(2-)-O,O']borat, Dicyanamid, Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat, Tris(heptafluoropropyl)trifluorophosphat oder Tetracyanoborat.

Unter der zu extrahierenden organische Verbindung mit protisch, funktionellen Gruppen sind im allgemeinen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen der allgemeinen Formel $E-X-H$ zu verstehen,

wobei

E Wasserstoff, für ggf. durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy, Amino substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl; ggf. durch Halogen, Alkyl, Methoxy, substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Heteroaryl steht und

X $-N(R')$ -, $-O$ -, $-P(R')$ -, $-N(R')-O$ -, $-N(R')-N(R'')$ -, $-C(R')=N-O$ -, $-C(=O)-O$ -, $-S(=O)_2$ -
 O -, $-S(=O)-O$ -, $P(R')$ -, $P(=O)(R')$ -, $P(=O)(OR')$ -, $P(=O)_2(R')$ -

Im einzelnen lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende organische Verbindungen mit protisch, funktionellen Gruppen extrahieren:

Alkohole wie C_1 - C_{20} -Alkanole, Polyole, geminale Dirole (Hydrate); Silanole;

10

Amine wie beispielsweise Anilin, N-C₁-C₂₀-Alkylanilin, N-C₁-C₂₀-Alkylamin, N,N-Di-C₁-C₂₀-Alkylamin, cycl. Amine wie Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin und Ammoniumsalze; Phosphine; Amidine; Hydrazine und Hydraziniumsalze, Hydrazone; Hydroxylamine und Hydroxylammoniumsalze; Carbamate; Harnstoffe; Cyanhydrine; Imine wie z.B. Imidazol, Aldimine (Schiffsche Basen), Ketimine und Iminiumsalze; Enamine wie z.B. Pyrrol;

Hydrazoverbindungen; Hydroperoxide wie z.B. tert-Butylhydroperoxid; Imide wie z.B. Phthalimid; Iminoester; Oxime; Wasserstoffperoxid; Wasser ("Trocknen von LM");

Phenole wie Hydrochinone, Resorcline, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol;

Phosphinige Säuren; Phosphinsäuren; Phosphonsäuren; Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuren; Phosphorsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuredialkyl (oder aryl) ester; Carbonsäuren; Aminosäuren; Hydroxycarbonsäuren; Ketocarbonsäuren; Hydroxamsäuren; Hydroxamsulfonsäuren; Sulfinsäuren; Sulfonsäuren oder Peroxycarbonsäuren.

Insbesondere bedeutet E-X-H: ggf. subst. Phenol, wie beispielsweise o,m,p-Kresol, 3-Hydroxypyrazol, 2-Hydroxypyridin, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin; C₁-C₂₀-Alkohol, Glykol, Glycerin, ggf. subst. Anilin, wie beispielsweise N-C₁-C₂₀-Alkylanilin, N-C₁-C₂₀-Alkylamin, N,N-Di-C₁-C₂₀-Alkylamin, P-C₁-C₂₀-Alkylphosphin, P,P-Di-C₁-C₂₀-Alkylphosphin, Phenylphosphin, Diphenyl-phosphin, Hydrazin, Hydroxylamin, Sulfonsäure, Sulfinsäure, Phosphorsäure, Carbonsäure oder Aminosäure.

Insbesondere bevorzugt bedeutet E-X-H: ggf. subst. Phenol, wie beispielsweise o,m,p-Kresol, 3-Hydroxypyrazol, 2-Hydroxypyridin, Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin oder Alkohole wie, C₁-C₂₀-Alkohol, Glykol, Glycerin.

Das vorliegende Verfahren kann auch als Trocknungsverfahren vorteilhaft genutzt werden. Hierbei wird die protische Verbindung Wasser aus dem Kohlenwasserstoff entfernt.

Unter Kohlenwasserstoff sind aliphatische Verbindungen wie Alkane zu verstehen. Bevorzugte Alkane sind verzweigtes oder unverzweigtes Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan oder Decan oder Alkangemische, die als Lösungsmittel üblicherweise eingesetzt werden sowie Cycloalkane wie Cyclopentan oder Cyclohexan. In Frage kommen hier verschiedene Leichtbenzine aus Erdölfraktionen wie z.B. Solvesso®.

Auch sind Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Butadiene, Cyclohexadien, Cyclohexen, Hexadien, Hexen oder Penten als Kohlenwasserstoff geeignet.

Weiterhin sind unter Kohlenwasserstoff aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, o,m,p-Xylol, Mesitylen, Cumol, Pseudocumol, Hemellitol, Ethylbenzol, Anisol, Styrol, Stilben, tert.-Butylbenzol, Dinitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Nitrobenzol oder Benzonitril zu verstehen. Besonders bevorzugt werden Toluol und insbesondere Chlorbenzol eingesetzt.

Auch können Kohlenwasserstoffgemische aus verschiedenen Alkanen, Olefinen, Aromaten oder aber Gemische aus Alkanen und Olefinen, Alkanen und Aromaten oder Olefinen und Aromaten zum Einsatz gelangen.

Folgende Verunreinigung lassen sich erfindungsgemäß vorteilhaft aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten extrahieren: Alkohole wie C₁-C₂₀-Alkanole, Polyole, geminale Diole (Hydrate); Amine wie beispielsweise Anilin, N-C₁-C₂₀-Alkylanilin, N-C₁-C₂₀-Alkylamin, N,N-Di-C₁-C₂₀-Alkylamin, cycl. Amine wie Piperidin, Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin und Ammoniumsalze; Phosphine; Amidine; Hydrazine und Hydraziniumsalze, Hydrazone; Hydroxylamine und Hydroxylammoniumsalze; Carbamate; Harnstoffe; Imine wie z.B. Imidazol, Aldimine (Schiffsche Basen), Ketimine und Iminiumsalze; Hydroperoxide wie z.B. tert-Butylhydroperoxid; Imide wie z.B. Phthalimid; Oxime; Wasserstoffperoxid; Wasser("Trocknen von LM");

Phenole wie Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Phosphinige Säuren; Phosphinsäuren; Phosphonsäuren; Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuren; Phosphorsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuredialkyl (oder aryl) ester; Carbonsäuren; Aminosäuren; Hydroxycarbonsäuren; Ketocarbonsäuren; Hydroxamsäuren; Hydroxamsulfonsäuren; Sulfinsäuren; Sulfonsäuren oder Peroxycarbonsäuren.

Besonders bevorzugt werden die folgenden Verunreinigungen aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen extrahiert: Alkohole, Diole, Polyole; Amine; Phosphine; Imine; Aldimine, Ketimine; Harnstoffe; Hydrazine; Hydroperoxide; Hydroxylamine; Imide; Oxime; Phenole, Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Peroxycarbonsäuren; Carbonsäuren; Aminosäuren; Phosphinige Säuren, Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.

Aus aromatischen Kohlenwasserstoffen können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere folgende protische Verbindungen extrahiert werden.

Alkohole wie C₁-C₂₀-Alkanole, Polyole; Amine wie beispielsweise Anilin, N-C₁-C₂₀-Alkylanilin, N-C₁-C₂₀-Alkylamin, N,N-Di-C₁-C₂₀-Alkylamin, cycl. Amine wie Piperidin,

12

Piperazin, Pyrrolidin, Morpholin und Ammoniumsalze; Phosphine; Amidine; Hydrazine und Hydraziniumsalze, Hydrazone; Hydroxylamine und Hydroxylammoniumsalze; Carbamate; Harnstoffe; Imine wie z.B. Imidazol, Aldimine (Schiffsche Basen), Ketimine und Iminiumsalze; Hydroperoxide wie z.B. tert-Butylhydroperoxid; Imide wie z.B.

5 Phthalimid; Oxime; Wasserstoffperoxid; Wasser ("Trocknen von LM");

Phenole wie Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Phosphinige Säuren; Phosphinsäuren; Phosphonsäuren; Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuren; Phosphorsäuremonoalkyl (oder aryl) ester; Phosphorsäuredialkyl (oder aryl) ester; Carbonsäuren; Aminosäuren; Hydroxycarbon-

10 säuren; Ketocarbonsäuren; Hydroxamsäuren; Hydroxamsulfonsäuren; Sulfinsäuren; Sulfonsäuren oder Peroxycarbonsäuren.

Besonders bevorzugt werden die folgenden Verunreinigungen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen extrahiert: Alkohole, Diola, Polyole; Amine; Phosphine; Imine; Aldimine, Ketimine; Harnstoffe; Carbamate, Hydrazine; Hydroperoxide; Hydroxylamine; Imide; Oxime; Phenole, Hydrochinone, Resorcine, Brenzkatechine, Naphthol, Binaphthol; Peroxycarbonsäuren; Carbonsäuren; Aminosäuren; Phosphinige Säuren, Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphonsäuremonoalkyl (oder aryl) ester, Sulfinsäuren, Sulfonsäuren.

20

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

25 **Halogen:** Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6, 12, 20 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-

35 methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl,

40

Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlor-difluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

5

fünf- bis sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 10 - **5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl**, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidiny, 3-Pyrrolidiny, 3-Isloxazolidiny, 4-Isloxazolidiny, 5-Isloxazolidiny, 3-Isotiazolidiny, 4-Isotiazolidiny, 5-Isotiazolidiny, 3-Pyrazolidiny, 4-Pyrazolidiny, 5-Pyrazolidiny, 2-Oxazolidiny, 4-Oxazolidiny, 5-Oxazolidiny, 2-Thiazolidiny, 4-Thiazolidiny, 5-Thiazolidiny, 2-Imidazolidiny, 4-Imidazolidiny, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isloxazolin-3-yl, 3-Isloxazolin-3-yl, 4-Isloxazolin-3-yl, 2-Isloxazolin-4-yl, 3-Isloxazolin-4-yl, 4-Isloxazolin-4-yl, 2-Isloxazolin-5-yl, 3-Isloxazolin-5-yl, 4-Isloxazolin-5-yl, 2-Isotiazolin-3-yl, 3-Isotiazolin-3-yl, 4-Isotiazolin-3-yl, 2-Isotiazolin-4-yl, 3-Isotiazolin-4-yl, 4-Isotiazolin-4-yl, 2-Isotiazolin-5-yl, 3-Isotiazolin-5-yl, 4-Isotiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidiny, 3-Piperidiny, 4-Piperidiny, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridaziny, 4-Hexahydropyridaziny, 2-Hexahydropyrimidiny, 4-Hexahydropyrimidiny, 5-Hexahydropyrimidiny, 2-Piperaziny, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

- 5 - **5-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 4-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 10
- 15 - **6-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl;

20 Die ionische Flüssigkeit wird im allgemeinen so gewählt, dass sie bei Raumtemperatur weniger als 10% und vorzugsweise weniger als 5% mischbar mit dem Kohlenwasserstoff ist. Geeignet sind in der Regel ionische Flüssigkeiten, die mit dem Kohlenwasserstoff zwei getrennte Phasen bilden.

25 Im allgemeinen lässt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verunreinigung in einem Extraktionsschritt um mindestens 5%, häufig um mehr als 50% und vorzugsweise um mehr als 90% reduzieren. Das Extraktionsverfahren kann üblicherweise einstufig oder auch mehrstufig, in einer Batch-Fahrweise oder auch kontinuierlich durchgeführt werden. Wahlweise wird das Extraktionsverfahren unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid) durchgeführt.

30 Übliche Extraktionszeiten belaufen sich auf unter einer Minute bis zu 2 Stunden. Bevorzugt sind Kontaktzeiten der beiden Phasen von weniger als einer Stunde.

35 In Abhängigkeit des Schmelzpunktes der ionischen Flüssigkeit werden Temperaturen von kleiner/gleich 100°C eingestellt. Typische Extraktionstemperaturen sind 10 bis 100°C, bevorzugt 25 bis 80°C.

Die Extraktion kann drucklos oder unter einem Druck von bis zu 200 atm durchgeführt werden.

15

Übliche Extraktionsapparate sind ein Mixer-Settler-system, Kolonnen unterschiedlicher Bauart wie Boden-, Blasensäule, Packungs-, Füllkörper-, Roting Disc-, Schwingplattenkolonne oder ein sog. Tellerabscheider.

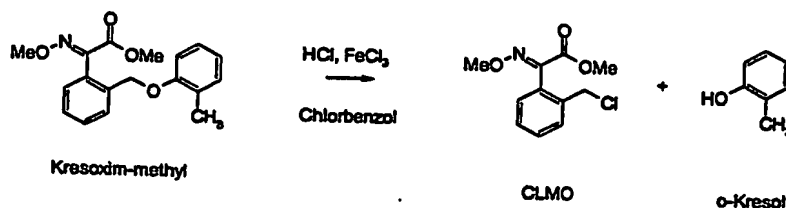
- 5 Nach erfolgter Extraktion kann die Phasentrennung nach literaturüblichen Methoden durchgeführt werden.

Rückführung der ionischen Flüssigkeit

- 10 Ionische Flüssigkeiten haben einen geringen Dampfdruck und sind sehr temperaturstabil. Die Rückführung der ionischen Flüssigkeiten erfolgt vorzugsweise durch destillative Abtrennung oder Reextraktion der Verunreinigung.

Die destillative Abtrennung der Verunreinigung erfolgt vorzugsweise in einem Dünnschichtverdampfer. Für die Reextraktion eignen sich insbesondere Medien, die ebenfalls eine Mischungslücke mit der ionischen Flüssigkeit besitzen. Geeignete Medien für die Re-extraktion sind beispielsweise polare Kohlenwasserstoffe wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, superkritisches Kohlendioxid, Ketone, Ester, Nitrile, Harnstoffe, Ether, Polyether oder Polyole.

- 20 Im weiteren soll an einem Ausführungsbeispiel die Funktionsweise des Verfahrens näher erläutert werden. Das dort zugrunde liegende Trennproblem stellt sich wie folgt dar. Bei der Spaltung von Kresoxim-Methyl mit Eisen(III)chlorid in Chlorbenzol fällt neben dem gewünschten 2-Chlormethylphenylelessig-säure- α -O-methyloxim (CIMO) zwangsweise äquimolare Mengen an o-Kresol an.



- 30 Bei der herkömmlichen Abtrennung von Kresol mittels Laugen - wie verdünnter wässriger Natronlauge - wird das unter alkalischen Bedingungen empfindliche CIMO teilweise zersetzt.

- 35 Daher wurde geprüft, ob die Extraktion mit sauren ionischen Flüssigkeiten möglich ist. Im nicht-wässrigen, sauren Milieu ist CIMO stabil. Der folgende Versuch zeigt, daß die saure ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogensulfat (EMIM HSO₄) als Extraktionsmittel ausgezeichnete Selektivitäten bezüglich o-Kresol aufweist. Bereits

nach einmaliger Extraktion kann o-Kresol lt. HPLC vollständig entfernt werden. Die Wiederfindung von CIMO nach Extraktion beträgt 98%.

Beispiel 1 (Extraktion von o-Kresol aus Chlorbenzol mit Hilfe von EMIM HSO₄)

5

Die Extraktion wurde bei 80°C durchgeführt, um die Viskosität der ionischen Flüssigkeit zu verringern. Die Extraktionsdauer betrug jeweils 15 Minuten. Zur optimalen Auftrennung der Phasen wurde vor der Separation zentrifugiert. Die Phasengrenze ließ sich sehr gut erkennen, und die Auftrennung der Phasen war vollständig. Das zur

10

Extraktion eingesetzte EMIM HSO₄ war mit dem Lösemittel (Chlorbenzol) vorgesättigt.

Medium	Menge g	Gew% o-Kresol	g o-Kresol	Summe g E/Z-Oxlm
Ionische Flüssigkeit zugesetzt	80	0	0	0
org. Phase Einsatzmaterial	80	2,11	1,688	4,312
Oberphase nach 1. Waschung	72,5	0	0	4,176
Unterphase nach 1. Waschung	81,8	1,75	1,4315	0,01636
Oberphase eingesetzt in 2. Extraktion	69	0	0	3,9744
Oberphase nach 2. Waschung	64	0	0	3,7184
Unterphase nach 2. Waschung	73,5	0	0	0

15

Mengenbilanz:

In 1. Extraktion eingesetzt:

160,0 g (gesamt)

Nach 1. Extraktion erhalten:

154,3 g

Verluste (Verdunsten, Kolben):

5,7 g (3,6%)

20

In 1. Extraktion eingesetzt:

80,0 g (Oberphase)

Nach 1. Extraktion erhalten:

72,5 g

Nach 1. Extraktion erhalten (theoretisch):

78,4 g

Verluste (Verdunsten, Kolben):

1,6 g (2,0%)

25

17

In 2. Extraktion eingesetzt:	146,5 g (gesamt)
Nach 2. Extraktion erhalten:	137,5 g
Verluste (Verdunsten, Kolben):	9,0 g (6,1%)

5 In 2. Extraktion eingesetzt:	69,0 g (Oberphase)
Nach 2. Extraktion erhalten:	64,0 g
Nach 2. Extraktion erhalten (theoretisch):	68,9 g
Verluste (Verdunsten, Kolben):	4,9 g (7,1%)

- 10 o-Kresol läßt sich dabei in der organischen Phase mit einem Extraktionsschritt lt. HPLC vollständig entfernen. Eine exaktere Analytik per GC zeigte, daß o-Kresol nach zwei Extraktionen auf < 50 ppm abgereichert werden kann. CLMO ist gegenüber der ionischen Flüssigkeit auch bei 80°C stabil.

Verfahren zur Extraktion von Verunreinigungen mit ionischen Flüssigkeiten

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Entfernung von organischen Verbindungen, die protische Gruppen enthalten, aus Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten der Formel $[K]_n^+ [A]^{n-}$, wobei n , $[K]^+$ und A^{n-} wie in der Beschreibung aufgeführt definiert sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.